

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-025583

(43)Date of publication of application : 25.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
B01D 69/12
B01D 71/32
B01D 71/36
B01D 71/82
B29C 55/02
C08F214/26
C08J 5/04
C08J 5/22
C08L 27/12
H01M 8/10
// B29K 23:00
B29K 27:12
B29K 67:00
B29L 7:00
B29L 9:00
B29L 31:34

(21)Application number : 2001-119895

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.2001

(72)Inventor : HIGUCHI YOSHIKI
TERADA ICHIRO

(30)Priority

Priority number : 2000116215 Priority date : 18.04.2000 Priority country : JP

(54) ELECTROLYTE FILM FOR SOLID HIGH POLYMER MOLECULE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid high polymer molecule fuel cell excellent in stability of initial performance and long-term performance, having a positive ion exchange film which has low resistance, high hardness, and hydrogen gas leakage as an electrolyte.

SOLUTION: The solid high polymer molecule fuel cell consists of a film laminated with two or more layers of perfluorocarbon polymer containing a sulfonic group. One or more of the above layers are reinforced with a fibril-like fluorocarbon polymer, and one or more of the layers consists of the positive ion exchange film as an electrolyte which are not substantially reinforced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-25583

(P2002-25583A)

(43) 公開日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 D 0 0 6
B 0 1 D 69/12		B 0 1 D 69/12	4 F 0 7 1
71/32		71/32	4 F 0 7 2
71/36		71/36	4 F 2 1 0
71/82		71/82	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-119895(P2001-119895)

(22) 出願日 平成13年4月18日 (2001.4.18)

(31) 優先権主張番号 特願2000-116215(P2000-116215)

(32) 優先日 平成12年4月18日 (2000.4.18)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成11年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構、運輸・民生用高効率エネルギーシステム技術開発固体高分子型燃料電池の研究開発、高性能電池実用化のためのイオン交換膜に関する研究、産業再生法第30条の適用をうけるもの)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 樋口 義明

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 寺田 一郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用電解質膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低抵抗、高強度かつ水素ガスリーク性の低い陽イオン交換膜を電解質として有し、初期性能及び長期的性能の安定性に優れる固体高分子型燃料電池の提供。

【解決手段】 スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる層が複数積層された膜からなり、前記層の1層以上はフィブリル状フルオロカーボン重合体補強材で補強され、前記層の1層以上は実質的に補強材で補強されていない陽イオン交換膜を電解質膜とする固体高分子型燃料電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換層の2層以上の積層体からなり、前記陽イオン交換層の1層以上はフィブリル状のフルオロカーボン重合体からなる補強材で補強されており、前記陽イオン交換層の1層以上は実質的に補強材で補強されていないことを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項2】厚さが3～70 μ mである請求項1に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項3】前記補強材で補強された陽イオン交換層全質量中に、前記補強材となるフルオロカーボン重合体は0.5～15%含まれる請求項1又は2に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項4】スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体が、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ に基づく重合単位と $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CFX})_m-\text{O}_p-(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ に基づく重合単位（ここでXはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、mは0～3の整数であり、nは0～12の整数であり、pは0又は1であり、n=0のときにはp=0である。）とからなる共重合体である請求項1、2又は3に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜。

【請求項5】請求項1、2、3又は4に記載の電解質膜の製造方法であって、前記補強材で補強された陽イオン交換層は、スルホン酸基の前駆体基を有するパーフルオロカーボン重合体とフィブリル化可能なフルオロカーボン重合体との混合物をフィルム状に成形し、得られたフィルムを延伸することにより得ることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法。

【請求項6】スルホン酸基の前駆体基を有するパーフルオロカーボン重合体とフィブリル化可能なフルオロカーボン重合体との混合物をフィルム状に成形して得られるフィルムと、スルホン酸基の前駆体基を有するパーフルオロカーボン重合体をフィルム状に成形して得られるフィルムとを積層した後、得られた積層フィルムの少なくとも片面に延伸補助フィルムを積層し、加熱下で2軸延伸する請求項5に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法。

【請求項7】スルホン酸基の前駆体基を有するパーフルオロカーボン重合体とフィブリル化可能なフルオロカーボン重合体との混合物をフィルム状に成形して得られるフィルムの少なくとも片面に延伸補助フィルムを積層し、加熱下で2軸延伸した後、得られたフィルムに対して、スルホン酸基の前駆体基を有するパーフルオロカーボン重合体をフィルム状に成形して得られるフィルムを積層する請求項5に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法。

【請求項8】スルホン酸基の前駆体基を有するパーフルオロカーボン重合体とフィブリル化可能なフルオロカー

ボン重合体との混合物をフィルム状に成形して得られるフィルムの少なくとも片面に延伸補助フィルムを積層し、加熱下で2軸延伸した後、スルホン酸基の前駆体基をスルホン酸基に変換し、次いで得られたフィルムに対してスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなるフィルムを積層する請求項5に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法。

【請求項9】前記延伸補助フィルムはポリエチレンテレフタレートフィルム又はポリプロピレンフィルムからなり、延伸は40～200℃の温度で行う請求項6、7又は8に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜の製造方法。

【請求項10】請求項1、2、3又は4に記載の電解質膜の両面にガス拡散電極が配置されていることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池用電解質膜に関する。

【0002】

【従来の技術】水素・酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり地球環境への悪影響がほとんどない発電システムとして注目されている。固体高分子型燃料電池は、かつてジェミニ計画及びバイオサテライト計画で宇宙船に搭載されたが、当時の電池出力密度は低かった。その後、より高性能のアルカリ型燃料電池が開発され、現在のスペースシャトルに至るまで宇宙用にはアルカリ型燃料電池が採用されている。

【0003】ところが、近年技術の進歩により固体高分子型燃料電池が再び注目されている。その理由として次の2点が挙げられる。(1)固体高分子電解質として高導電性の膜が開発された。(2)ガス拡散電極層に用いられる触媒をカーボンに担持し、これをイオン交換樹脂で被覆することにより、高い活性が得られるようになった。

【0004】性能をさらに向上させるために、固体高分子電解質膜のスルホン酸基濃度の増加と厚さの低減により電気抵抗を低減させることが考えられる。しかし、スルホン酸基濃度の著しい増加は電解質膜の機械的強度や引裂強さを低下させたり、取り扱いの際に寸法変化を起こしたり、長期運転において電解質膜がクリープしやすくなり耐久性を低下させる等の問題が生じる。一方厚さの低減は電解質膜の機械的強度及び引裂強さを低下させたり、さらに膜をガス拡散電極と接合させる場合等の加工性・取り扱い性を低下させる等の問題が生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記の問題を解決する方法として、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという。）多孔膜にスルホン酸基を有するフッ素系イオン交換ポリマーを含浸する方法が提案されている

(特公平5-75835)が、厚さは薄くできるものの多孔体状のPTFEでは膜の電気抵抗が十分に低下しない問題があった。また、この方法ではPTFE多孔膜と上記イオン交換ポリマーの界面が完全に接着していないため、固体高分子型燃料電池の電解質膜として用いた場合に、長期間使用すると接着性不良から水素ガスリークが増大し、電池性能が低下する問題があった。

【0006】膜の電気抵抗が高いことを解決する方法として、フィブリル状、織布状、又は不織布状のパーフルオロカーボン重合体で補強された陽イオン交換膜が提案された(特開平6-231779)。この膜は抵抗は低く、この膜を用いて作製した燃料電池の発電特性は比較的良好であったが、厚さはせいぜい100~200 μ mであり、十分に薄くなく厚さムラがあるため、発電特性や量産性の点で不十分であった。また、パーフルオロカーボン重合体とスルホン酸基を有するフッ素系イオン交換ポリマーとの接着性が充分でなく、水素ガス透過性が比較的高いため、燃料電池を構成したときの出力が充分でなかった。

【0007】そこで本発明は、厚さが薄くて均一でかつ水素ガス透過性の低い補強薄膜であって量産が可能な陽イオン交換膜を固体高分子型燃料電池用電解質膜として提供すること、及び該電解質膜を備えることにより発電特性に優れた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換層の2層以上の積層体からなり、前記陽イオン交換層の1層以上はフィブリル状のフルオロカーボン重合体からなる補強材で補強されており、前記陽イオン交換層の1層以上は実質的に補強材で補強されていないことを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質膜、その製造方法及び該電解質膜を有する固体高分子型燃料電池を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】本明細書において、スルホン酸基の前駆体基とは、加水分解、酸型化処理等を行うことによりスルホン酸基(-SO₃H基)に変換し得る基をいう。具体的には、-SO₂F基、-SO₂Cl基等が挙げられる。

【0010】本発明において、フィブリル状のフルオロカーボン重合体からなる補強材(以下、フィブリル状補強材という。)は、陽イオン交換膜に含有させた場合、膜中に含まれる量が少なくても、引裂強さを高める、寸法変化を少なくする等の補強効果を発現できる。また、フィブリル状補強材を含有させることによる膜の抵抗上昇も小さくできるので、有効な補強材である。

【0011】このフィブリル状補強材で補強されたスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体(以下、

スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体という。)からなる膜は電気抵抗が低く、機械的強度も高いので有用な膜である。しかし、フィブリル状補強材が含まれていないスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体からなる膜と比較すると、水素ガス透過性が高い。そのため、燃料電池用の電解質膜として使用した場合、アノードに供給された水素がカソードに透過し、カソード触媒上でカソードに供給された酸素と直接反応するので、水素と酸素の無駄な消費が多くなり燃料電池の出力が低くなる。

【0012】そこで本発明ではフィブリル状補強材で補強されたスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換層(以下、フィブリル補強層という)とフィブリル状補強材で補強されていないスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換層(以下、無補強層という)とからなる積層膜を燃料電池用の電解質膜としている。その結果、水素ガス透過性を低くできる。

【0013】本発明の電解質膜は、フィブリル補強層と無補強層が、各層とも1層以上が積層されており、フィブリル補強層のみの積層体や無補強層のみの積層体ではない。電解質膜は、膜の取り扱い性や温度、湿度変化に対する膜の寸法変化等を考慮すると、厚さ方向に対称構造となるように積層されていることが好ましい。例えば、3層の場合は、フィブリル補強層/無補強層/フィブリル補強層、無補強層/フィブリル補強層/無補強層、5層の場合は、フィブリル補強層/無補強層/フィブリル補強層/無補強層/フィブリル補強層、無補強層/フィブリル補強層/無補強層/フィブリル補強層/無補強層等の構成が挙げられる。

【0014】また、5層以上の場合は、異なる組成のフィブリル補強層を用いてもよいし、異なる組成の無補強層を用いてもよい。例えば、フィブリル補強層1/無補強層/フィブリル補強層2/無補強層/フィブリル補強層1、無補強層1/フィブリル補強層/無補強層2/フィブリル補強層/無補強層1等の構成とできる。

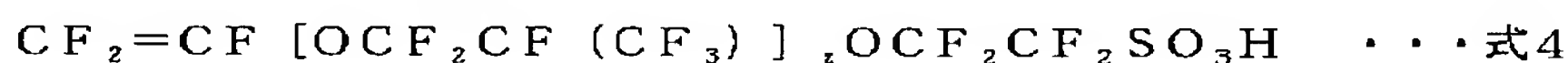
【0015】本発明で使用される電解質膜の全体の厚さは3~70 μ mであることが好ましい。3 μ mより薄いと電極を接合する際に欠陥が発生しやすくなり、70 μ mより厚いと膜抵抗が増大する。特に厚さが10~30 μ mであると、膜抵抗も低く欠陥発生もなく、さらに燃料電池に組込んで評価を行うと発電特性が良好で安定しており好ましい。

【0016】また、電解質膜を構成するフィブリル補強層及び無補強層の1層あたりの厚さは、それぞれ0.5~50 μ m及び0.3~50 μ m、特に3~30 μ m及び1~30 μ mであることが好ましい。フィブリル補強層の1層あたりの厚さが0.5 μ mより薄いと、フィブリル補強層を作製する際に大きな欠陥が発生しやすくなり、またフィブリル補強材による補強効果が低減しやすい。フィブリル補強層の1層あたりの厚さが50 μ mよ

り厚いと得られる膜の抵抗が大きくなる。無補強層の1層あたりの厚さが0.3μmより薄いとフィブリル補強層と積層するときに欠陥が発生しやすくなり、50μmより厚いと得られる膜の抵抗が大きくなる。

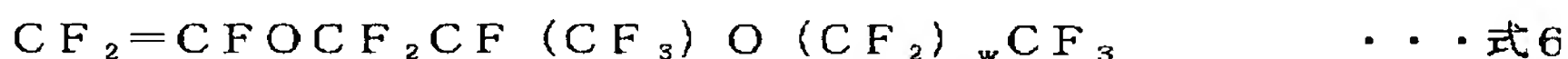
【0017】本発明におけるフィブリル補強層中の、フィブリル状補強材となるフルオロカーボン重合体は、フィブリル補強層全質量中に0.5～15%含まれることが好ましい。0.5%より少ないと補強効果が充分に発現されず、15%より多いと抵抗が高くなりやすい。2～8%の場合には、抵抗が上昇せずかつ補強効果が充分に発現され、さらに成形性も良好であるので特に好ましい。

【0018】本発明において補強材として用いられるフルオロカーボン重合体としては、PTFE及びテトラフルオロエチレンと少量のフッ素系モノマーとの共重合体が例示される。その具体例としては、PTFE、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(ブテニルビニルエーテル)共重合体等のテトラフルオロエチレン*



【0021】スルホン酸基を有するパーフルオロビニル化合物に基づく重合単位を含む重合体は、通常-SO₂F基を有するパーフルオロビニル化合物を用いて重合される。-SO₂F基を有するパーフルオロビニル化合物は、単独重合も可能であるが、ラジカル重合反応性が小さいため、通常は上記のようにパーフルオロオレフィン又はパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)等のモノマーと共重合して用いられる。モノマーとなるパーフルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられるが、通常はテトラフルオロエチレンが好ましく採用される。

【0022】モノマーとなるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)としては、CF₂=CF-(OCF₂C*



【0025】また、パーフルオロオレフィンやパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)以外に、パーフルオロ(3-オキサヘプタ-1,6-ジエン)等の含フッ素モノマーもモノマーとして-SO₂F基を有するパーフ

*-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体等が挙げられるが、特にPTFEが好ましい。共重合体の場合は、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位以外の重合単位が5モル%以下、特に1モル%以下であることが好ましい。

【0019】本発明におけるスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体としては、公知の重合体が広く採用される。好ましい重合体としては、一般式CF₂=CF(O CF₂CFX)_n-O-(CF₂)_pSO₃H(ここでXはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、mは0～3の整数であり、nは0～12の整数であり、pは0又は1であり、n=0のときにはp=0である。)で表されるパーフルオロビニル化合物とパーフルオロオレフィン又はパーフルオロアルキルビニルエーテル等との共重合体が例示される。前記パーフルオロビニル化合物の具体例としては式1～式4の化合物等が挙げられる。ただし、式1～式4において、qは1～9の整数であり、rは1～8の整数であり、sは0～8の整数であり、zは2又は3である。

【0020】

【化1】

※FY)_t-O-R'で表される化合物が好ましい。ただし、式中、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、tは0～3の整数である。R'は直鎖又は分岐鎖のC_uF_{2u+1}で表されるパーフルオロアルキル基(1≤u≤12)である。

【0023】CF₂=CF-(OCF₂CFY)_t-O-R'で表される化合物の好ましい例としては、式5～式7の化合物が挙げられる。ただし、式5～式7中、vは1～8の整数であり、wは1～8の整数であり、xは1～3の整数である。

【0024】

【化2】

ルオロビニル化合物と共重合させてもよい。

【0026】本発明において、電解質膜を構成するスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体中のスルホン酸基の濃度、すなわちイオン交換容量としては、0.5～

2.0ミリ当量/g乾燥樹脂、特に0.7~1.6ミリ当量/g乾燥樹脂であることが好ましい。イオン交換容量がこの範囲より低い場合には得られる電解質膜の抵抗が大きくなり、一方高い場合には電解質膜の機械的強度が不十分となりやすい。

【0027】本発明の電解質膜は、引裂強さがどの方向について測定しても1N/mm以上であることが好ましい。また、引裂強さが最も高い方向の引裂強さと最も低い方向の引裂強さとの比が1:1~10:1であることが好ましい。例えば電解質膜が1軸押出し成形によりフィルム状に成形されたものである場合は、通常フィブリルの配向により1軸押出し機を通した方向（以下、MD方向という。）の引裂強さが最も低く、MD方向に垂直な方向（以下、TD方向という。）の引裂強さが最も高くなる。

【0028】上記引裂強さは、本発明では以下のよう
に、JIS-K7128に準ずる方法で測定する。膜を
90℃の純水中に16時間浸漬した後、幅5cm、長さ
15cmの短冊状サンプルを切り出し、引裂強さを測定
したい方向を長さ方向とする。各サンプルは、長さ方向
に沿って2等分するように、短辺の中央から長さ15c
mの半分の7.5cmまで切れ目を入れる。次いで切れ
目部分から引き裂かれるように切れ端の一方を引張り試
験機の上部チャックに、もう一方を下部チャックに取り
付け、25℃にて200mm/分の速度でチャック間を
広げ、引裂荷重を測定する。引裂強さは引裂荷重をサン
プルの厚さで除した値(N/mm)として算出する。各
方向について5~10サンプル程度測定し、その平均値
を引裂強さとする。

【0029】本発明の電解質膜の製造方法は、スルホン
酸基の前駆体基を有するパーフルオロカーボン重合体
(以下、スルホン酸基前駆体型パーフルオロカーボン重
合体という)とフィブリル化可能なフルオロカーボン重
合体との混合物をフィルム状に成形し、得られたフィル
ム(以下、フィルムAという。)を延伸することにより
得られるフィルム(以下、フィブリル補強フィルムとい
う。)でフィブリル補強層を構成することを特徴として
いる。なお、フィルムAにおいてもフィブリル化可能な
フルオロカーボン重合体は少なくとも一部がフィブリル
化する場合はあるが、本明細書において製造方法を説明
する場合、延伸処理後のものをフィブリル補強フィルム
といい、延伸処理前のものはフィルムAというものとし
る。

【0030】上記の延伸の工程は、フィルムAの少なく
とも片面に延伸補助フィルムを積層した後、加熱下で行
うことが好ましい。延伸はMD方向又はTD方向にのみ
延伸する1軸延伸でもよいし、MD方向とTD方向の両
方に延伸する2軸延伸でもよいが、2軸延伸を行うこと
が好ましい。1軸延伸の場合は、得られる膜の機械的特
性(引裂強さ)をMD方向とTD方向でほぼ均一にする

ために、TD方向に延伸することが好ましい。2軸延伸
の場合は、MD方向とTD方向を同時に延伸してもよい
し、逐次的に延伸してもよい。

【0031】この延伸の操作は、フィルムAを無補強層
を構成するフィルム(以下、無補強フィルムという。)
と積層する前に行っても積層した後に行ってもよい。積
層した後に行う場合は、上記フィルムAと延伸補助フィ
ルムは隣接して積層されていなくてもよい。

【0032】フィルムA又はフィルムAと無補強フィル
ムとの積層フィルムを延伸する場合、これらのフィル
ムのみを延伸すると破れやすく均一に薄くすることが困難
であるが、延伸補助フィルムを積層して延伸すると、均
一に厚さの薄いフィルムが得られる。すなわち本発明に
おける延伸補助フィルムは、フィブリル補強フィルムの
延伸を補助するために積層されるフィルムである。

【0033】本発明の電解質膜は、具体的には以下の手
順で作製することが好ましい。

(1) フィブリル化可能なフルオロカーボン重合体とス
ルホン酸基前駆体型パーフルオロカーボン重合体との混
合。

(2) (1)で得られた混合物の2軸押出し成形による
混練、ペレット化。

(3) (2)で得られたペレットを用いて1軸押出し成
形によるフィルム化及びフィルム平滑化によるフィルム
Aの作製。

(4) 延伸補助フィルムをフィルムAに積層後、延伸、
熱処理し、フィブリル補強フィルムの作製。

(5) スルホン酸基前駆体型パーフルオロカーボン重
合体の1軸押出し成形による無補強フィルムの作製。

(6) フィルムA又はフィブリル補強フィルムと無補強
フィルムとの積層。

(7) 加水分解、酸型化处理、洗浄、乾燥。

【0034】上記(1)~(7)の工程をさらに具体的に
に説明する。フィブリル状補強材は、フィブリル化可能
なフルオロカーボン重合体粉末に剪断力を付与すること
により得られるので、まず上記フルオロカーボン重合体
を用いてフィブリル状補強材のみを作製し、スルホン酸
基前駆体型パーフルオロカーボン重合体と混合し、又は
スルホン酸基前駆体型パーフルオロカーボン重合体の溶
液中にフィブリル状補強材を分散し、キャスト製膜して
補強されたフィルムを作製することもできる。

【0035】しかし、フィルム中にフィブリル状補強材
を均一に分散させるためには、上記フルオロカーボン重
合体粉末とスルホン酸基前駆体型パーフルオロカーボン
重合体粉末を混合した後に((1)の工程)、混練して
上記フルオロカーボン重合体粉末をフィブリル化させる
(2)の工程)方法が好ましく、本発明の方法ではこ
の方法を採用している。また、(1)の工程はフルオロ
カーボン重合体粉末をスルホン酸基前駆体型パーフルオ
ロカーボン重合体を重合した後の重合溶液に混合分散さ

せることにより行い、その後、凝集させ、洗浄、乾燥してから混練（（２）の工程）してもよい。

【００３６】このとき、スルホン酸基前駆体型パーフルオロカーボン重合体と上記フルオロカーボン重合体粉末との混合物を２軸押出し成形してペレット化することにより混練される。また、先に上記混合物を混練しておいてから２軸押出し成形してもよい。

【００３７】次いで得られたペレットは、（３）の工程で、好ましくは加熱下で１軸押出し成形されフィルム化される。また、（２）のペレット化する工程を経ずに、上記混合物を直接１軸押出し成形し、この１軸押出し成形の工程でフィルム化すると同時に上記フルオロカーボン重合体をフィブリル化してもよい。加熱下で１軸押出し成形する場合は、フィルムの温度が２００～２７０℃程度となるように成形することが好ましい。フィルム温度が２００℃未満の場合は、吐出圧力が高くなりすぎ、生産性が低下するおそれがある。フィルム温度が２７０℃を超えると得られるフィルムの表面が荒れて厚さが不均一になるので好ましくない。

【００３８】このようにして（３）の工程を終えて得られるフィルムの厚さは８０～５００μｍ程度となる。

（３）の工程で得られたフィルムＡは、フィブリル状補強材の量が増大すると表面の平滑性が低下してくるので、必要であれば加熱プレスにより平滑化を行う。

【００３９】次に、このフィルムＡの少なくとも片面に延伸補助フィルムを積層し、必要に応じて数回延伸、好ましくは２軸延伸を行い、厚さ０．５～５０μｍに調製したフィブリル補強フィルムを得る（（４）の工程）。具体的には、フィルムＡに延伸補助フィルムを例えば７０～１００℃程度に加熱したロールプレスを用いて加熱積層し、加熱下で２軸延伸し、延伸補助フィルムを剥がすことにより厚さ０．５～５０μｍのフィブリル補強フィルムを得る。フィブリル補強材量が多くなると２軸延伸により欠陥が発生する場合もあるので、（４）の工程の後に加熱プレスにより熱処理することが好ましい。

【００４０】一方、スルホン酸基前駆体型パーフルオロカーボン重合体のみを用いて１軸押出し成形によるフィルム化を行い、好ましくは３～５０μｍの無補強フィルムを別に調製する（（５）の工程）。この無補強フィルムと上記フィブリル補強フィルムとを例えば１００～２５０℃程度に加熱したロールプレスを用いて加熱積層し、３～７０μｍ程度の積層フィルムを作製する

（（６）の工程）。次いで積層フィルムを加水分解、酸型化処理、乾燥（（７）の工程）することにより、スルホン酸基の前駆体基がスルホン酸基に変換され、フィブリル補強層と無補強層とにより構成される薄膜が得られる。

【００４１】（４）の延伸工程において、１回の延伸操作における延伸倍率は、使用するスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の種類により異なるが、面積倍率で

３０倍以下の倍率とすることが好ましい。上記延伸は、何度繰り返して行ってもよく、繰り返して行うことで１μｍ未満の薄膜も得ることができる。

【００４２】上記の（６）の積層工程は、（４）の延伸工程の前に行ってもよく、その場合はフィブリル補強フィルムの前駆体であるフィルムＡと無補強フィルムとを積層する。しかし、（６）の積層工程を（４）の延伸工程の前に行う場合、フィブリル含有率が高くなると延伸工程で無補強層に欠陥が発生するおそれがあるため、

（６）の積層工程は（４）の延伸工程の後に行うことが好ましい。また、上記の加水分解、酸型化処理の（７）の工程は（６）の積層工程の前に行ってもよい。すなわち、フィブリル補強フィルム、無補強フィルムそれぞれのスルホン酸基の前駆体をスルホン酸基に変換した後、フィブリル補強フィルムと無補強フィルムとを積層してもよい。

【００４３】通常は、上記工程を経て本発明の電解質膜が得られるが、本発明の電解質膜は、無補強層のキャスト製膜により得ることもできる。すなわち、（１）～

（３）の工程を行った後、得られたフィルムに延伸補助フィルムを加熱積層して加熱下で延伸（（４）の工程）した後、（７）の工程を行って酸型化されたフィブリル補強フィルムを得て、（５）及び（６）の工程は行わずにフィブリル補強フィルム上にスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の溶液を用いてキャスト製膜する。また、ここで（７）の工程は、２軸延伸の操作を行う前に行ってもよい。

【００４４】また、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の溶液を用いて別途用意した基材にキャスト製膜し、無補強層を形成した後、上記のフィブリル補強フィルムに無補強層を積層しても、フィブリル補強層と無補強層とからなる電解質膜が得られる。すなわち、上述と同様にして得た酸型化されたフィブリル補強フィルムの少なくとも片面に、キャスト製膜して無補強層が形成された基材を、前記無補強層が形成された面がフィブリル補強フィルムと接するようにして積層し、例えばホットプレスすることにより無補強層をフィブリル補強フィルム上に転写した後、基材を剥離することでフィブリル補強層と無補強層とからなる電解質膜が得られる。

【００４５】ここでスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の溶液によりキャスト製膜する基材は、ホットプレス後に無補強層から容易に剥離できるものであれば特に限定されず、例えばポリエステルフィルムが使用できる。

【００４６】（４）の工程において使用される延伸補助フィルムは、延伸可能であれば特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、エチレン－α－オレフィン共重合体フィルム、エチレン－ビニルアルコール共重合体フィルム、エチレン－酢酸

ビニル共重合体フィルム、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体フィルム、エチレン-塩化ビニル共重合体フィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリビニルアルコールフィルム等が挙げられる。なかでもポリエチレンテレフタレートフィルム又はポリプロピレンフィルムが好ましい。

【0047】特にアモルファス状態のポリエチレンテレフタレートフィルム及びキャスト製膜したポリプロピレンフィルムは、比較的低温で延伸でき延伸性も良好であるので好ましい。2軸延伸の際の温度は延伸補助フィルムの種類により異なるが、40～150℃の温度範囲が延伸性の観点から好ましい。

【0048】本発明の固体高分子型燃料電池は、通常の手法に従い、例えば以下のようにして得られる。まず、白金触媒微粒子を担持させた導電性のカーボンブラック粉末とスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体の溶液を混合し均一分散液を得て、以下のいずれかの方法でガス拡散電極を形成して膜電極接合体を得る。膜はフィブリル状補強材で補強されたスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体からなる陽イオン交換膜を用いる。

【0049】第1の方法は、上記陽イオン交換膜の両面に上記均一分散液を塗布し乾燥後、両面を2枚のカーボンクロス又はカーボンペーパーで密着する方法である。第2の方法は、上記均一分散液を2枚のカーボンクロス又はカーボンペーパー上に塗布乾燥後、均一分散液が塗布された面が上記陽イオン交換膜と密着するように、上記陽イオン交換膜の両面から挟みこむ方法である。

【0050】得られた膜電極接合体は、燃料ガス又は酸化剤ガスの通路となる溝が形成され導電性カーボン板からなるセバレータの間に挟まれ、セルに組み込まれて固体高分子型燃料電池が得られる。

【0051】上記のようにして得られる固体高分子型燃料電池では、アノード側には水素ガスが供給され、カソード側には酸素又は空気が供給される。アノードにおいては $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ の反応が起こり、カソードにおいては $1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ の反応が起こり、化学エネルギーが電気エネルギーに変換される。

【0052】

【実施例】〔例1〕テトラフルオロエチレンに基づく重合単位と $CF_2=CF-OCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2SO_2F$ に基づく重合単位とからなる共重合体粉末（酸型に変換して測定したときのイオン交換容量1.1ミリ当量/グラム乾燥樹脂、以下共重合体Aという。）9600gとPTFE粉末（商品名：フルオンCD-1、旭硝子社製）400gとを混合し、2軸押出し成形によりベレット9500gを得た。得られたベレットを1軸押出し機によりフィルム化し、厚さ150μmのフィルムを得た。得られたフィルムを一旦220℃の温度にて加熱ロールプレスして表面を平滑化した後、延

伸補助フィルムとして厚さ200μmのアモルファスポリエチレンテレフタレートフィルム2枚で両側から挟み、80℃で加熱ロールプレスして延伸補助フィルムが積層されたフィルムを得た。

【0053】この積層フィルムに対し85℃で、1軸押出し機を通した方向（MD方向）に1.4倍、MD方向に垂直な方向（TD方向）に7倍の2軸延伸を行い（面積延伸倍率10倍）、さらに200℃で加熱ロールプレスして、厚さ15μmの延伸フィルムを得た。一方、共重合体Aのみを用いて2軸押出し成形によりベレット化した後、1軸押出し成形して厚さ5μmのフィルムを得た。

【0054】上記の厚さ15μmの延伸フィルムの両側に厚さ5μmの無補強フィルムを180℃で加熱ロールプレスで積層し、フィブリル補強層と無補強層が積層された厚さ25μmの3層フィルムを得た。得られた3層フィルムをジメチルスルホキシドと水酸化カリウムを含む水溶液を用いて加水分解し、塩酸で酸型化処理し、洗浄、乾燥して厚さ25μmの膜（積層膜）とした。得られた膜の厚さを5cm間隔で10点測定したが、厚さのバラツキは±3μmの範囲であった。

【0055】〔積層膜の引裂強さ測定〕上記積層膜を、90℃の純水中に16時間浸漬した後、幅5cm、長さ15cmの短冊状サンプルを切り出した。このサンプルは、長さ方向がMD方向と一致するサンプルと、長さ方向がTD方向と一致するサンプルとを各5サンプルとした。各サンプルは、長さ方向に沿って2等分するように、短辺の中央から長さ15cmの半分の7.5cmまで切れ目を入れた。切れ目部分から引き裂かれるように切れ端の一方を引張り試験機の上部チャックに、もう一方を下部チャックに取り付け、25℃にて200mm/分の速度でチャック間を広げ、引裂荷重を測定した。引裂強さは引裂荷重をサンプルの厚さで除して算出し、5サンプルの平均値をとった。得られた積層膜の引裂強さはMD方向が2.0N/mm、TD方向が7.5N/mmであった。

【0056】〔積層膜の抵抗測定〕上記積層膜から5mm幅の短冊状膜サンプルを作製し、その表面に白金線（直径：0.2mm）を幅方向と平行になるように5mm間隔に5本押し当て、80℃、相対湿度95%の恒温・恒湿装置中にサンプルを保持し、交流10kHzにおける白金線間の交流インピーダンスを測定することにより交流比抵抗を求めた。5mm間隔に白金線を5本押し当てているため、極間距離を5、10、15、20mmに変化させることができるので、各極間距離における交流抵抗を測定し、極間距離と抵抗の勾配から膜の比抵抗を算出することで白金線と膜との間の接触抵抗の影響を除外した。極間距離と抵抗測定値との間には良い直線関係が得られ、勾配と厚さから次式により比抵抗を算出した。

比抵抗 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) = サンプルの幅 (cm) \times サンプルの厚さ (cm) \times 抵抗極間勾配 (Ω/cm)

得られた積層膜の比抵抗は $6 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0057】〔積層膜の水素ガス透過性測定〕得られた積層膜を、 70°C のガス透過装置用セルに組み込み、片側に加湿水素、もう一方に加湿アルゴンガスを流し、セル有効ガス透過面積 3.3 cm^2 、ガス流量 $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ にて透過してくる水素ガスをガスクロマトグラフィーで検出し膜の水素ガス透過性を算出した。水素ガス透過性は、標準状態 (0°C 、1気圧) で膜面積 1 cm^2 あたり1秒間に透過ガスの圧力差 1 Pa あたりに透過するガスの流量を求め、厚さ 1 cm の膜の場合に換算した数値とした。 70°C 、相対湿度 95% における積層膜の水素ガス透過性は、 $6.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であった。

【0058】〔燃料電池の作製及び評価〕燃料電池セルは以下のようにして組み立てた。テトラフルオロエチレンに基づく重合単位と $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ に基づく重合単位とからなる共重合体粉末 (イオン交換容量 1.1 ミリ当量/グラム乾燥樹脂) と白金担持カーボンとを $1:3$ の質量比で含みエタノールを分散媒とする塗工液を、カーボクロス上にダイコート法で塗工し、乾燥して厚さ $10 \mu\text{m}$ 、白金担持量 $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ のガス拡散電極層を形成した。

【0059】上記カーボクロス2枚を、それぞれのガス拡散電極層が内側を向くように対向させ、その間に上記積層膜を挟み、平板プレス機を用いてプレスして膜電極接合体を作製した。この膜電極接合体の両外側にガス通路用の細溝をジグザグ状に切削加工したカーボン板製のセパレータ、さらにその外側にヒータを配置し、有効膜面積 25 cm^2 の燃料電池を組み立てた。

【0060】燃料電池の温度を 80°C に保ち、カソードに空気、アノードに水素をそれぞれ 1.5 気圧で供給した。電流密度 $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ のときの端子電圧を測定したところ、端子電圧は 0.63 V であった。さらに、上記の燃料電池を 80°C 、電流密度 $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ で連続運転を行った。 1000 時間後の端子電圧は 0.63 V であり、変化がなかった。

【0061】〔例2〕共重合体A粉末を 9730 g に変更し、PTFE粉末を 270 g に変更した以外は例1と同様にしてペレットを得た後にフィルム化し、厚さ $250 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。このフィルムに対して例4と同様にして延伸補助フィルムを積層して積層フィルムを得た。この積層フィルムに対し 85°C で各軸方向 (MD方向及びTD方向) に対しそれぞれ 2.5 倍の2軸延伸を行い (面積延伸倍率 6.3 倍)、延伸補助フィルムを剥がして、厚さ $40 \mu\text{m}$ のフィブリル補強フィルムを得た。

【0062】一方、共重合体Aのみからなる無補強フィ

ルムは、厚さを $40 \mu\text{m}$ とした以外は例1と同様にして得た。この無補強フィルムの両側に厚さ $40 \mu\text{m}$ の上記フィブリル補強フィルムを加熱ロールプレスにて積層し、3層フィルムを得た。得られた3層フィルムをジメチルスルホキシドと水酸化カリウムを含む水溶液を用いて加水分解し、塩酸で酸型化処理し、洗浄、乾燥して厚さ $120 \mu\text{m}$ の膜とした。

【0063】この膜を再び延伸補助フィルムとして厚さ $200 \mu\text{m}$ のアモルファスポリエチレンテレフタレートフィルムで両側から挟んで上記同様に加熱積層し、 85°C でMD方向及びTD方向に対して2倍の2軸延伸を行い (面積延伸倍率 4 倍)、延伸補助フィルムを剥がして厚さ $30 \mu\text{m}$ の積層膜を得た。得られた膜の厚さを 5 cm 間隔で10点測定したが、厚さのバラツキは $\pm 3 \mu\text{m}$ の範囲であった。

【0064】得られた積層膜を例1と同様にして評価したところ、引裂強さはMD方向が $1.4 \text{ N}/\text{mm}$ 、TD方向が $9.5 \text{ N}/\text{mm}$ であり、交流比抵抗は $5 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、水素ガス透過性は、 $6.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であった。

【0065】上記積層膜を用いて例1と同様にして燃料電池セルを組み立て、例1と同様にして発電特性を評価した。電流密度 $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ のときの端子電圧を測定したところ、端子電圧は 0.65 V であった。また、 1000 時間後の端子電圧は 0.65 V であり、変化がなかった。

【0066】〔例3〕共重合体粉末を 9600 g に変更し、PTFE粉末を 400 g に変更した以外は例2と同様にしてペレットを得た後にフィルム化し、厚さ $250 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。フィブリル補強層を作製するためのフィルムとしてこのフィルムを用いて例2と同様にして積層、延伸等の処理を行い、厚さ $30 \mu\text{m}$ の積層膜を得た。得られた膜の厚さのバラツキを例1と同様に測定したところ、 $\pm 3 \mu\text{m}$ の範囲であった。

【0067】得られた積層膜を例1と同様にして評価したところ、引裂強さは、MD方向が $8.8 \text{ N}/\text{mm}$ 、TD方向が $13 \text{ N}/\text{mm}$ であり、交流比抵抗は $6 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、 70°C 、相対湿度 95% におけるこの積層膜の水素ガス透過性は、 $6.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であった。

【0068】上記積層膜を用いて例1と同様にして燃料電池セルを組み立て、例1と同様にして発電特性を評価した。電流密度 $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ のときの端子電圧を測定したところ、端子電圧は 0.64 V であった。また、 1000 時間後の端子電圧は 0.64 V であり、変化がなかった。

【0069】〔例4〕共重合体A粉末を 9400 g に変更し、PTFE粉末を 600 g に変更した以外は例1と同様にしてペレットを得た後にフィルム化し、厚さ $200 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。このフィルムを用いて例1と

同様にして延伸補助フィルムを積層し、延伸倍率を各軸方向に対し3.3倍(面積延伸倍率10倍)とした以外は例1と同様にして厚さ20 μ mのフィブリル補強フィルムを得た。

【0070】一方、共重合体Aを加水分解、酸型化处理して得られたポリマーをエタノールに加熱下で溶解し、固形分濃度が全質量の9%の溶液を得た。この溶液を用いて上記延伸フィルムの両面にキャスト製膜してそれぞれ厚さ5 μ mの層を形成し、厚さ30 μ mの積層膜を得た。得られた膜の厚さのバラツキを例1と同様に測定したところ、 $\pm 3\mu$ mの範囲であった。

【0071】得られた積層膜を例1と同様にして評価したところ、引裂強さは、MD方向が10N/mm、TD方向が17N/mmであり、交流比抵抗は7 $\Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、70 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度95%におけるこの積層膜の水素ガス透過性は、 $6.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であった。

【0072】上記積層膜を用いて例1と同様にして燃料電池セルを組み立て、例1と同様にして発電特性を評価した。電流密度1A/ cm^2 のときの端子電圧を測定したところ、端子電圧は0.62Vであった。また、1000時間後の端子電圧は0.62Vであり、変化がなかった。

【0073】[例5(比較例)]例2におけるフィブリル補強層作製の途中で得られた延伸していない厚さ250 μ mのフィルムを用い、180 $^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱ロールプレス装置を用いてロール圧延成形することにより膜の厚さを薄くし、厚さ100 μ mのフィブリル補強膜を得た。この膜を例1と同様に加水分解、酸型化、洗浄、乾燥して厚さ100 μ mのフィブリル補強膜を得た。得られた膜の厚さのバラツキを例1と同様に測定したところ、 $\pm 15\mu$ mのバラツキがあった。

【0074】上記フィブリル補強膜を積層等の操作をすることなく例1と同様に評価したところ、引裂強さは、*

*MD方向が1.6N/mm、TD方向が10N/mmであり、交流比抵抗は5 $\Omega \cdot \text{cm}$ であった。また水素ガス透過性は、 $12.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であった。

【0075】上記フィブリル補強膜を用いて例1と同様にして燃料電池セルを組み立て、例1と同様にして発電特性を評価した。電流密度1A/ cm^2 のときの端子電圧を測定したところ、端子電圧は0.54Vであった。また、1000時間後の端子電圧は0.52Vであった。

【0076】[例6(比較例)]共重合体Aのみを用い、例1と同様にしてフィルム化し、厚さ50 μ mの、フィブリル状補強材を含有しない膜を作製した。この膜を例1と同様に加水分解、酸型化处理、洗浄、乾燥して厚さ50 μ mの膜とした。得られた膜の厚さのバラツキを例1と同様に測定したところ、 $\pm 5\mu$ mの範囲であった。

【0077】上記膜を積層等の操作をすることなく例1と同様に評価したところ、引裂強さは、MD方向が0.4N/mm、TD方向が0.6N/mmであり、交流比抵抗は5 $\Omega \cdot \text{cm}$ であった。また水素ガス透過性は、 $6.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であった。上記膜を用いて例1と同様にして燃料電池セルを組み立て、例1と同様にして発電特性を評価した。電流密度1A/ cm^2 のときの端子電圧を測定したところ、端子電圧は0.53Vであった。また、1000時間後の端子電圧は0.50Vであった。

【0078】

【発明の効果】本発明によれば、従来膜にない低い電気抵抗と高い機械的強度を有し、厚さのバラツキが少なく、かつ水素ガス透過性が低い陽イオン交換膜を固体高分子電解質としているので、初期性能に優れかつ長期的性能の安定性にも優れた固体高分子型燃料電池が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード(参考)
B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	4 J 1 0 0
C 0 8 F 214/26		C 0 8 F 214/26	5 H 0 2 6
C 0 8 J 5/04		C 0 8 J 5/04	
5/22	1 0 1	5/22	1 0 1
	C E W		C E W
C 0 8 L 27/12		C 0 8 L 27/12	
H 0 1 M 8/10		H 0 1 M 8/10	
// B 2 9 K 23:00		B 2 9 K 23:00	
27:12		27:12	
67:00		67:00	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	

9:00
31:34

9:00
31:34

F ターム(参考) 4D006 GA47 JA02 MA03 MA06 MA31
MB06 MC23 MC28 MC30 MC48
MC74 NA36 NA48 PC80
4F071 AA26 AA26X AA27 AA27C
AA27X AH15 BA01 BB06
BB07 BC01 FA02 FA05 FB01
FC02 FC03 FC06 FD02
4F072 AA04 AA08 AB04 AD07 AK05
AK16 AK20 AL11
4F210 AA11 AA16 AA24 AG01 AG03
AH33 AR06 QC05 QG01 QG15
QG18
4J002 BD12W BD15W BD15X FA04X
FD01X GQ00 GQ02
4J100 AC26P AE38Q BA56Q CA04
DA56 JA45
5H026 AA06 BB01 BB02 CC03 CX05
EE19 HH00 HH03 HH05 HH08